

論文 海洋環境に暴露した高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性

李 備暎*1・金 圭庸*2・濱 幸雄*3・崔 亨吉*4

要旨: 海洋環境に露出されたコンクリートは海洋環境条件によって海水接触の程度が異なるため 海洋環境を区分して塩化物イオン浸透抵抗性を検討する必要がある。本実験で飛沫帯, 干満帯, 浸漬帯に暴露した高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性を評価した結果, 促進塩化物イオン浸透試験とは異なって, 高炉スラグ微粉末の置換率によって塩化物イオン浸透深さが徐々に減少した。また, 干満帯に暴露した試験体が塩化物イオン浸透深さが最も大きかった。しかし, 飛沫帯では塩化物イオン浸透深さの絶対値は小さいが, 高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど塩化物イオン浸透深さが大きくなることを確かめた。

キーワード: 海洋環境, 飛沫帯, 干満帯, 浸漬帯, 高炉スラグ微粉末コンクリート, 塩化物イオン浸透抵抗性

1. はじめに

海洋環境に露出されたコンクリート構造物は海水に存在する塩化物がコンクリートに接触して塩害による劣化が発生する。一般的に海洋環境は図-1のように海水の接触程度によって飛沫帯, 干満帯, 浸漬帯に区分することができ, コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性を評価するためには, それぞれの海洋環境暴露条件を考慮する必要がある。

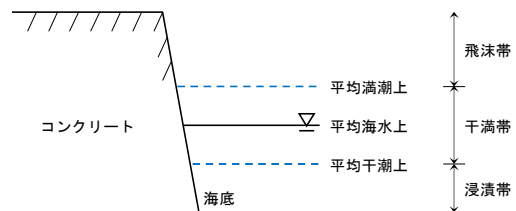


図-1 海水の接触による海洋環境の区分

一方, 海洋環境に露出されたコンクリート構造物のうち, 高炉スラグ微粉末を用いる場合, コンクリートに浸透した塩化物イオンを固定化させるため, 塩化物イオン浸透抵抗性が向上されると報告されている^{1),2),3),4)}。

しかし, セメントを使用せずに高炉スラグ微粉末のみを用いたコンクリートの場合, 海洋環境に暴露した条件での塩化物イオン浸透抵抗性について検討した事例は少ないのが現状である。そこで, 本研究では, 海洋環境に暴露した高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性を評価し, 検討を行った。

2. 実験計画及び方法

2.1 実験計画及びコンクリートの調合

表-1, 2 に実験計画及びコンクリートの調合を示す。高炉スラグ微粉末の置換率を 0, 40, 70, 100%とし, 高炉スラグ微粉末の置換率 40, 70%の場合溶銃予備処理スラグ, 高炉スラグ微粉末の置換率 100%の場合は溶銃予備処理スラグと無水石膏を刺激剤として用い, コンクリートを製造した。試験体の目標圧縮強度は 24MPa に設定して, 同一水準の強度領域で塩化物イオン浸透抵抗性を評価した。目標スランプと目標空気量を満たすため, 高

表-1 実験計画

試験体種類 ¹⁾	高炉スラグの置換率 (wt. %)	f_{ck} (MPa)	目標スランプ (mm)	目標空気量 (%)	評価項目
CC100	-	24	180 ± 30	4 ± 1	圧縮強度 ・ 塩化物拡散係数 ・ 塩化物イオン浸透深さ ・ 炭酸化深さ
SC40	40				
SC70	70				
SC100	100				

1) CC: 普通ポルトランドセメントコンクリート SC: 高炉スラグ微粉末コンクリート

表-2 コンクリートの調合

試験体種類	W/B (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m ³)						SP ⁵⁾ (B.wt. %)	
			W	C ¹⁾	GGBS ²⁾	PS ³⁾	AG ⁴⁾	S		G
CC100	60	48	202	337	-	-	-	816	880	-
SC40	60	48	202	202	128	7	-	812	874	-
SC70	53	48	179	101	225	11	-	838	902	0.1
SC100	45	48	180	-	312	60	28	804	866	0.3

1) C: 普通ポルトランドセメント, 2) GGBS: 高炉スラグ微粉末,

3) PS: 溶銃予備処理スラグ, 4) AG: 無水石膏, 5) SP: 高性能減水剤

性能減水剤と AE 剤の添加量を調節した。評価項目は, 圧縮強度, 促進塩化物イオン浸透試験による塩化物拡散係数, 海洋環境暴露試験による塩化物イオン浸透深さを測定 測定し, 塩化物イオンの浸透挙動を分析するために炭酸化深さを測定した。

*1 大韓民国 忠南大学校 大学院 建築工学科 博士課程 (正会員)

*2 大韓民国 忠南大学校 工科大学 建築工学科 教授 工博 (正会員)

*3 室蘭工業大学 大学院 工学研究科 暮らし環境系領域 教授 工博 (正会員)

*4 室蘭工業大学 大学院 工学研究科 暮らし環境系領域 助教 工博 (正会員)

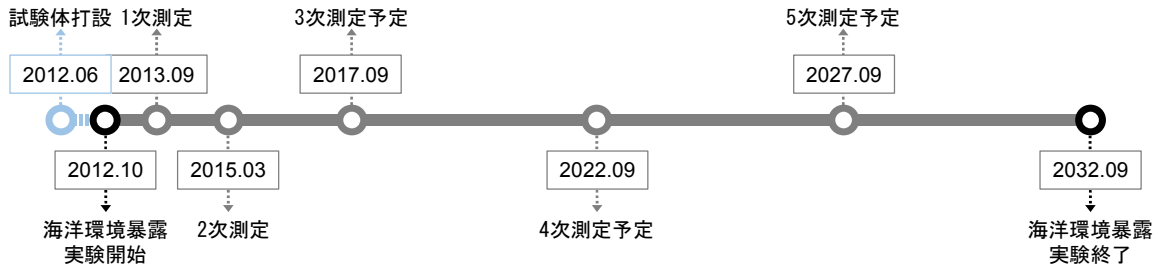


図-2 海洋環境暴露試験計画

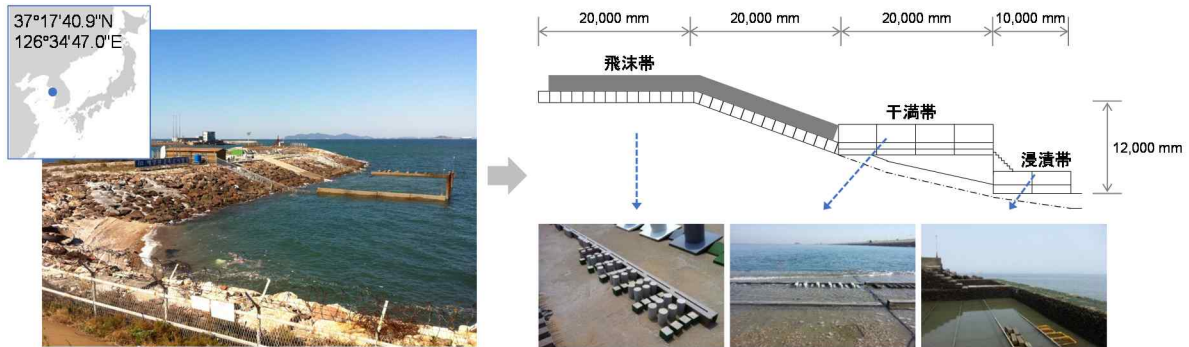


図-3 海洋環境暴露実験場の全景

2.2 使用材料

表-3 に本実験で用いた普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、溶銑予備処理スラグ、無水石膏の基本物性と化学組成を示す。適用した骨材は密度 2.56g/cm³、最大寸法 5mm、吸水率 1.01%の細骨材と密度 2.67g/cm³、最大寸法 25mm、吸水率 1.39%の粗骨材を用いた。

溶銑予備処理スラグは、製銑工程で溶銑に含まれている硫黄を除去するため、生石灰を投入した後、硫黄と生石灰の反応によって得られたものを破砕、磁力選別、粉碎の過程を通じて微粉末化したものを使用した。溶銑予備処理スラグは塩基性である Ca(OH)₂ と硫酸塩である CaSO₄ などが含まれているために高炉スラグ微粉末の水和反応の刺激剤として活用した。

表-3 使用材料の物理的性質と化学組成

使用材料 (記号)	セメント (C)	高炉スラグ微粉末 (GGBS)	溶銑予備処理スラグ (PS)	無水石膏 (AG)	
密度(g/cm ³)	3.12	2.91	2.83	2.90	
比表面積(cm ² /g)	3,500	4,500	4,000	3,550	
化学組成 (%)	SiO ₂	20.70	32.75	15.35	0.73
	Al ₂ O ₃	6.20	15.61	1.21	0.17
	Fe ₂ O ₃	3.10	0.50	2.40	0.16
	CaO	62.20	43.51	69.71	41.57
	MgO	2.80	4.41	1.52	-
	Na ₂ O	0.10	0.25	0.10	0.02
	K ₂ O	0.84	0.49	-	0.03
	SO ₃	2.10	0.04	4.20	55.50
	LOI	1.96	2.44	5.51	1.82

2.3 海洋環境暴露試験の概要

海洋環境暴露試験計画を図-2 に示す。海洋環境暴露試験は 2012 年 10 月から開始しており、20 年間行う予定である。海洋環境暴露実験場は図-3 のように韓国の西海岸に造成されている韓国建設生活環境試験研究院 (Korea Conformity Laboratories, KCL) の海洋環境暴露試験場で行い、暴露条件は表-4 のように飛沫帯、干満帯、浸漬帯と区分して検討を行った。暴露試験時の大気温度

表-4 海洋環境暴露条件の区分

区分	海洋環境暴露条件
飛沫帯	波による飛来塩分の影響を受ける条件
干満帯	干満による乾湿反復の影響を受ける条件
浸漬帯	海水に浸漬されている環境条件

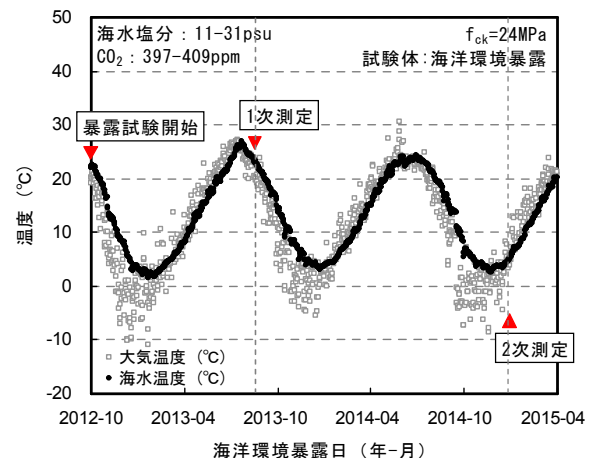


図-4 海洋環境暴露時の気象条件

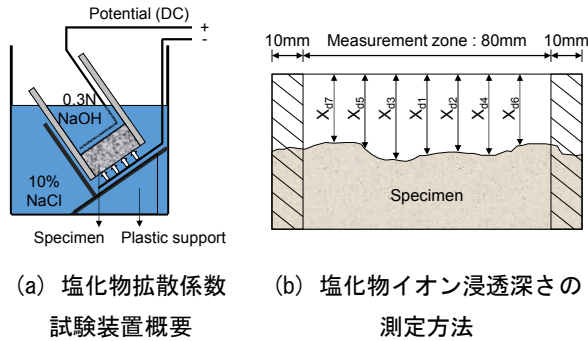


図-5 NT build 492による塩化物拡散係数の試験方法

と海水温度、海水塩分濃度および大気中の二酸化炭素濃度は図-4に示す。大気と海水の最大温度は大きな差がないが、最低温度は10℃以上の差を見せた。

2.4 試験方法

(1) コンクリートの圧縮強度

コンクリートの圧縮強度試験はKS F 2405「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準じて行った。圧縮強度試験は寸法φ100×200mmの円柱形試験体を作製し、打設24時間後に脱型して、20±3℃で水中標準養生を行った後、材齢3、7、28、56、91、365、910日に測定した。

(2) 促進塩化物イオン浸透試験による塩化物拡散係数

塩化物イオン浸透抵抗性試験は図-5のようにNT Build 492に準じて材齢56、91、365日に行なった。塩化物イオン浸透抵抗性試験は寸法φ100×200mmの円柱形試験体の中央部を50mmの厚さで切断した試験片を用いて、試験片を陽極に接続した後、0.3N NaOH水溶液に浸漬した。10%のNaCl水溶液を陰極として、初期電圧30Vを与えた時の初期電流値を基準とし、加圧電圧と試験時間を設定した。試験後試験片を切断し、0.1N AgNO₃を噴霧して変色した部位までの塩化物イオン浸透深さを測定し、塩化物拡散係数を算出した。

(3) 海洋環境暴露試験による塩化物イオン浸透深さ

塩化物イオン浸透深さを測定するための試験体は寸法100×100×100mmの角形で作製した。また、暴露面を除いた5面にエポキシコーティングをして塩化物イオンの一方向浸透を誘導し、海洋環境暴露材齢365、910日に測定した。

(4) 海洋環境暴露試験による炭酸化深さ

炭酸化深さは海洋環境に暴露した寸法100×100×100mmの角形試験体を活用して、フェノールフタレイン1%のエタノール溶液を噴霧して変色した部分を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 圧縮強度

CC100、SC40、SC70、SC100の材齢28日で

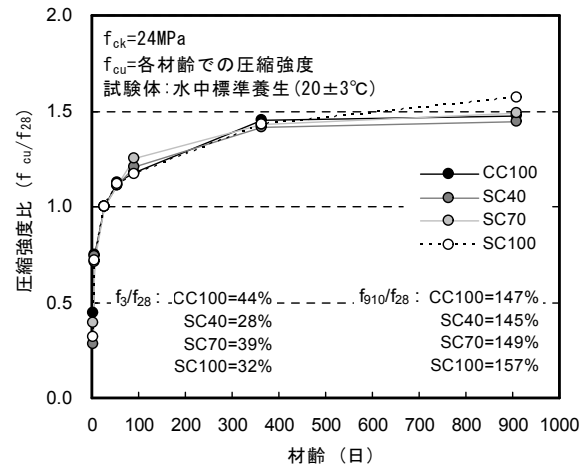


図-6 材齢別圧縮強度比 (f_{cu}/f₂₈)

の圧縮強度はそれぞれ27、26、24、21MPaであり、SC100を除いた水準で設計圧縮強度を満足した。各試験体の材齢28日の圧縮強度を基準とした材齢別圧縮強度比を図-6に示す。初期材齢でSC40、SC70、SC100の圧縮強度発現率はCC100に比べて低い結果であった。しかし、材齢28日の圧縮強度を基準とした材齢910日の圧縮強度発現率の場合、SC40は145%、SC70は149%、SC100は157%で高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど強度発現率が増加することが確認できた。特に、SC100の場合には、溶銑予備処理スラグと無水石膏が混入によって高炉スラグ微粉末の水和反応を誘導し、長期材齢でも強度発現が有効である考えられる。

3.2 促進塩化物イオン浸透試験による塩化物拡散係数

図-7に水中標準養生した試験体のNT Build 492試験による塩化物拡散係数の測定結果を示す。CC100に比べ、SC40、SC70、SC100の場合の塩化物拡散係数は著しく低下され、特にSC100の塩化物拡散係数はCC100の約3%のレベルまで低下し、セメントを使用せずに高炉スラグ微粉末のみを使用したコンクリートの塩化物イオン浸透の抑制効果を明らかに確かめた。この傾向は、既往の研究結果でも確かめることができ、高炉スラグ微粉末を65

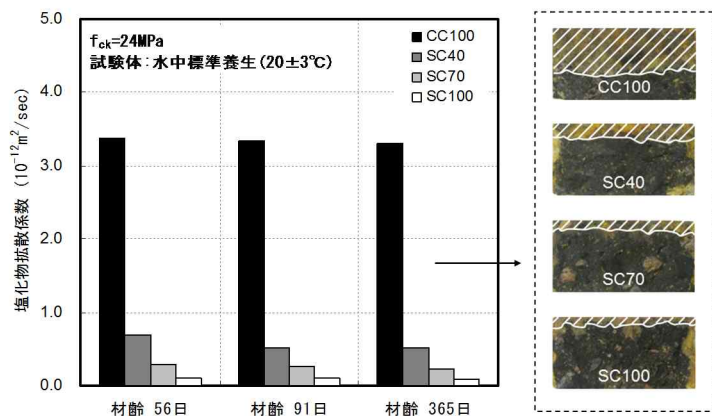


図-7 塩化物拡散係数 (NT Build 492)



(a) 飛沫帯 (b) 干満帯 (c) 浸漬帯
 写真-1 海洋環境暴露試験後の試験体の様子 (材齢910日)

～70%置換した条件で固定塩化物の増加を確かめた結果も報告されている^{5),6),7)}。一般的に、固定塩化物はフリーデル塩と水和生成物層間に吸着された塩化物に分類される^{7),8),9)}。

Tetsuya Ishida らの研究では、高炉スラグ微粉末を 40%置換した場合フリーデル塩の生成量が最も多くなり、高炉スラグ微粉末の置換率が 80%まではフリーデル塩量が減るが、水和生成物層間に吸着された塩化物量は増加する結果を提示している¹⁰⁾。

従って、このような研究の結果をもとに、フリーデル塩及び水和生成物層間に吸着されて塩化物の生成と高炉スラグ微粉末の置換率との相関関係について、追加の検討が必要であると判断される。

3.3 暴露試験による塩化物イオン浸透深さ

写真-1 に海洋環境暴露試験後の試験体の様子を示す。910 日間暴露した試験体を観察した結果、飛沫帯に暴露した試験体の場合、干満帯と浸漬帯に暴露した試験体に比べて比較的健全な状態であることを確かめた。しかし、干満帯と浸漬帯に暴露した試験体の場合、海水の浸食によって表面スケールリングが生じて、魚貝類が付着している特徴を示した。

図-8 に海洋環境暴露による塩化物イオン浸透深さの測定結果を示す。塩化物イオン浸透深さは干満帯、浸漬帯、飛沫帯の順序で大きくなることを確かめた。浸漬帯の場合が常に海水に接触されているため、塩化物イオンの浸透が発生する可能性が他の条件に比べて高いと考えられるが、干満帯で塩化物イオンの浸透深さが大きい原因は、潮の干満による海水の乾湿作用に起因したと判断される。

また、飛沫帯は干満帯と浸漬帯の条件に比べて海水の接触が少なく、飛来塩分の影響を受けるため、塩化物イオン浸透深さが最も小さいと考えられる。

図-9 に海洋環境暴露試験と促進塩化物イオン浸透試

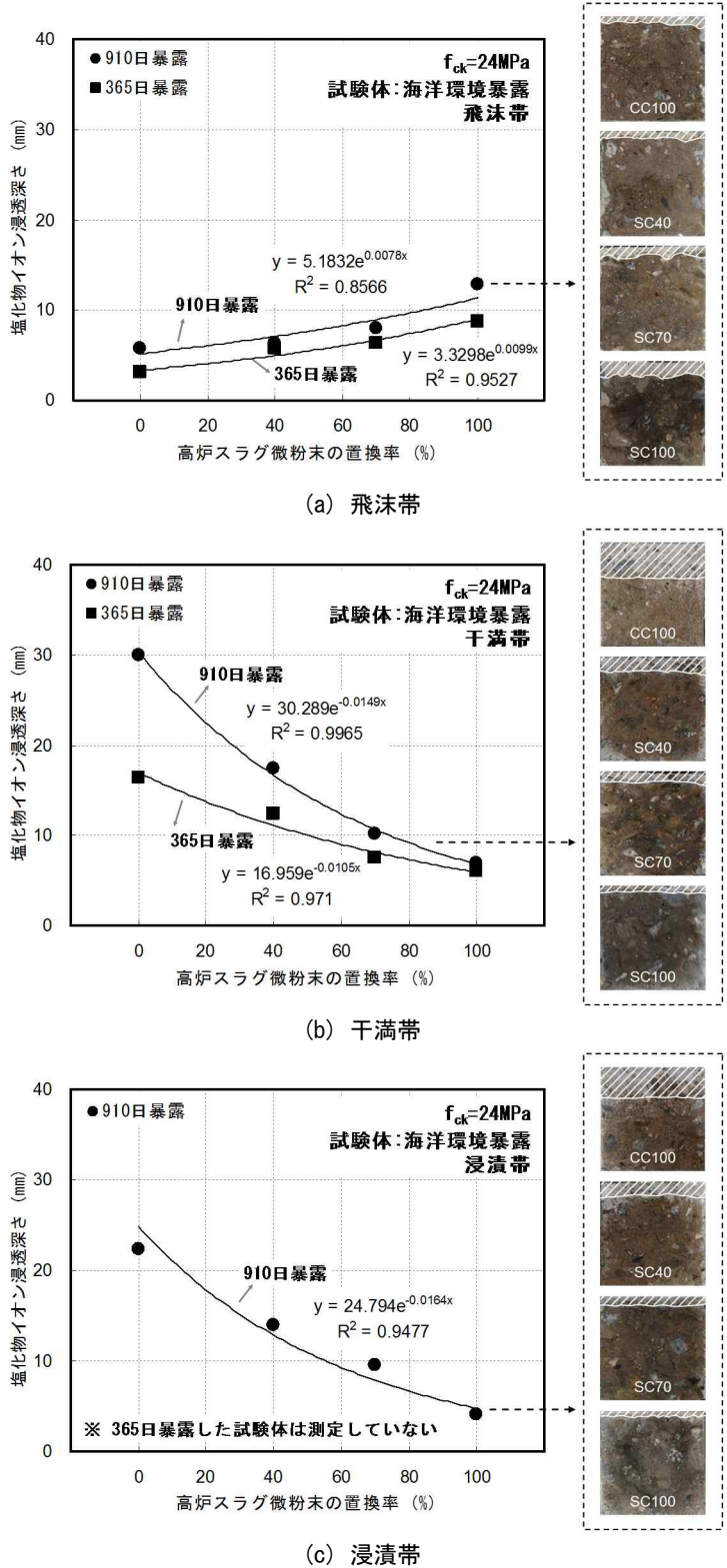


図-8 海洋環境暴露による塩化物イオン浸透深さ

験結果を比較するために CC100 に対する塩化物イオン浸透深さ比を示す。促進塩化物イオン浸透試験の場合、高炉スラグ微粉末の置換有無が塩化物イオン浸透深さに大きな影響を及ぼすことが確認できる。しかし、海洋環境暴露試験の場合、高炉スラグ微粉末の置換有無だけではなく、置換率によっても塩化物イオン浸透深さが段階的に増加することを明らかに確かめた。

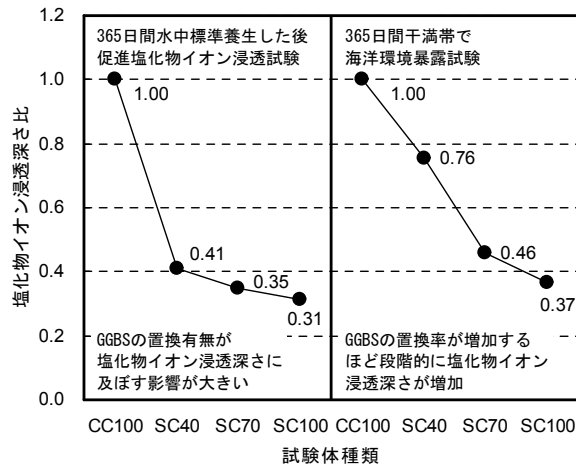


図-9 CC100に対する高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオン浸透深さ比

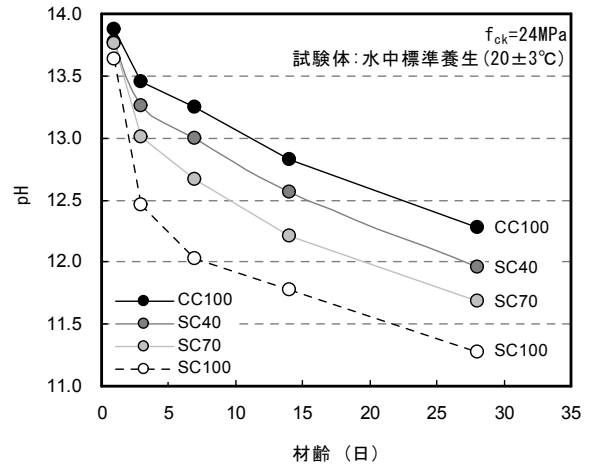


図-10 水中標準養生した試験体の pH測定結果

3.4 塩化物イオンの浸透と炭酸化との関係

干満帯と浸漬帯では、高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど塩化物イオン浸透深さが低下する。しかし、飛沫帯では、他の条件に比べて塩化物イオン浸透深さの絶対値は小さいが、高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど塩化物イオン浸透深さは大きくなる傾向である。

既往の研究によると、Suryavanshi らの研究^{11),12)}では、フリーデル塩の安定性は pH に依存するため、炭酸化によってアルカリ度が減る場合、フリーデル塩から塩化物イオンが放出するという報告もある。また、Tsuyoshi Maruya らの研究¹³⁾でも pH が低い状態では、フリーデル塩から塩化物イオンが放出され、さらに水和生成物層間に吸着された塩化物イオンも放出されるという報告もある。

本実験で水中標準養生した試験体の pH を示した図-10 をみると、高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど pH は低くなり、この傾向は材齢が長くなるほど顕著である。また、海洋環境暴露による炭酸化深さの測定結果を示した図-11 によると、試験体の炭酸化深さは干満帯と浸漬帯に比べて飛沫帯で大きいことを確認できる。前述したように、高炉

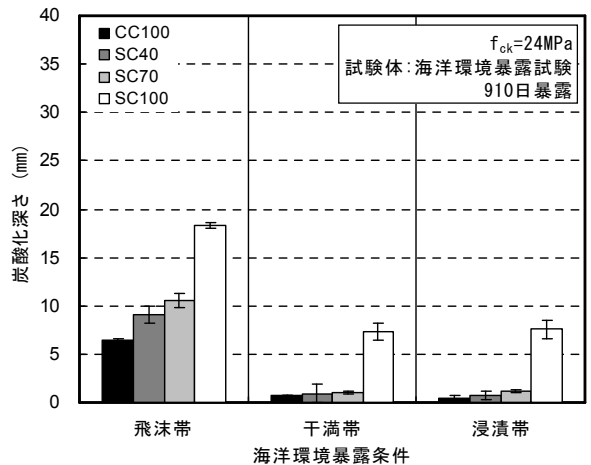


図-11 海洋環境暴露による炭酸化深さ

る現象のため、飛沫帯で高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど塩化物イオンの浸透深さが増加すると判断される。一方、SC100 の場合、干満帯と浸漬帯でも炭酸化が進行されている理由については明確ではなく、pH の低下による塩化物イオンの拡散については追加的な分析が必要である。

図-12 に一般的な塩害条件と塩害を受けた後、炭酸化

スラグ微粉末の置換率が増加するほど、塩化物イオンの浸透によって生成される固定塩化物が増加する。その後、固定塩化物であるフリーデル塩と水和生成物層間に吸着された塩化物イオンから放出され

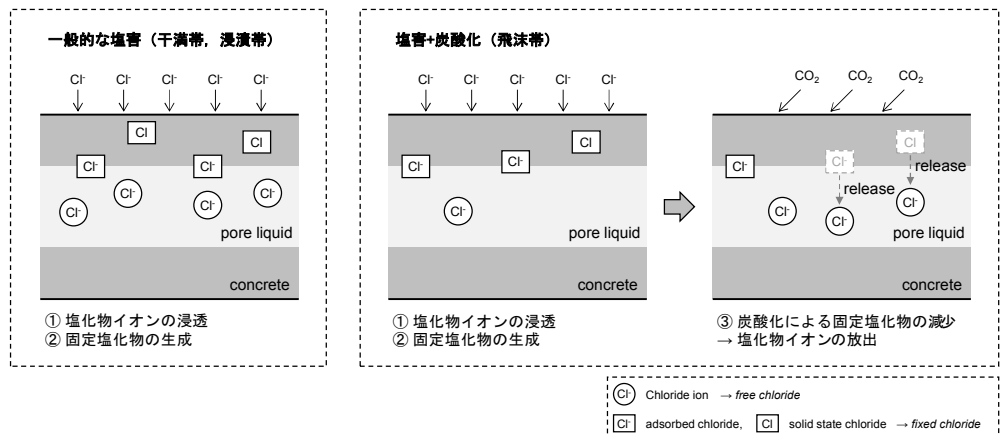


図-12 海洋環境暴露による試験体の塩化物イオン浸透メカニズム¹³⁾

作用がある場合の塩化物イオンの浸透メカニズムを示す¹³⁾。干満帯と浸漬帯のように一般的な塩害条件の場合、高炉スラグ微粉末の置換効果により固定塩化物が生成され、塩化物イオンの浸透は抑制される。

しかし、飛沫帯のように塩害とともに炭酸化を受ける場合、固定塩化物が生成された後、炭酸化によって固定塩化物から塩化物イオンが放出される現象のため、高炉スラグ微粉末コンクリートの場合、塩化物イオンの浸透が大きい結果となったと考えられる。

4. まとめ

本実験では、海洋環境に暴露した高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性を評価した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 促進塩化物イオン浸透試験によって、高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど塩化物イオン浸透抵抗性が向上された。特に、セメントを使用せずに高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオン浸透深さが最も小さかった。
 - (2) 促進塩化物イオン浸透試験では、高炉スラグ微粉末の置換有無が塩化物イオン浸透深さに大きな影響を及ぼすが、海洋環境暴露試験では、高炉スラグ微粉末の置換有無だけではなく、置換率によっても塩化物イオン浸透深さに影響を及ぼすことが確認できた。
 - (3) 干満帯と浸漬帯に暴露した試験体の場合海水の浸食によって試験体表面にスケーリングが生じるが、飛沫帯に暴露した試験体は比較的健全な状態に見られた。塩化物イオン浸透深さの場合干満帯、浸漬帯、飛沫帯の順序で増加した。干満帯条件で塩化物イオン浸透抵抗性が低下した原因は、潮の干満による海水の乾湿作用のためであると判断される。
 - (4) 飛沫帯では干満帯と浸漬帯に比べ、塩化物イオン浸透深さの絶対値は小さいが、炭酸化によって固定塩化物から塩化物イオンが放出される現象のため、高炉スラグ微粉末コンクリートの場合、塩化物イオンの浸透が進んでいると考えられる。
- k Pozzolan in Reinforced Concrete, Cement and Concrete Composites, Vol.16, 1994, pp.253-260.
 - 2) Dhir, R.K., Jones, M.R., McCarthy, M.J., PFA concrete:chloride-induced reinforcement corrosion, Magazine of Concrete Research, Vol.46, No.169, 1994, pp.269-277.
 - 3) Glass, G.K., Hassanein, N.M., Buenfeld, N.R., Neural network modelling of chloride binding, Magazine of Concrete Research, Vol.49, No.181, 1997, pp.323-335.
 - 4) Geiseler, J., Kollo, H., Lang, E., Influence of Blast Furnace Cements on Durability of Concrete Structures, ACI Materials Journal, Vol.92, No.3, 1995, pp.252-257.
 - 5) Arya, C., Xu, Y., Effect of Cement Type on Chloride Binding and Corrosion of Steel in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.4, 1995, pp.893-902.
 - 6) Arya, C., Newman, J.B., An Assessment of Four Methods of Determining the Free Chloride Content of Concrete, Materials and Structures, Vol.23, 1990, pp.319-330.
 - 7) R, K, Dhir., and M, A, K, El-Mohr., T, D, Dyer., Chloride Binding in GGBS Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.12, 1996, pp.1767-1773.
 - 8) Maruya, T., Tangtermsirikul, S., Matsuoka, Y., Modeling of movement of chloride ions in concrete surface layer, Journal of Materials, Concrete Structures and Pavement, Vol.38, No.585, 1998, pp.79-95.
 - 9) Song, H. W., Kwon, S. J., Lee, S. W., Byun, K. J., A Study on Resistance of Chloride Ion Penetration in Ground Granulated Blast-Furnace Slag Concrete, Journal of the Korea Concrete Institute, Vol.15, No.3, 2003, pp.400-408.
 - 10) Ishida, T., Miyahara, S., Maruya, T., Chloride Binding Capacity of Mortars Made with Various Portland Cement and Mineral Admixture, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.6, No.2, 2008, pp.287-301.
 - 11) Suryavanshi, A.K., Swamy, R.N., Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structural Elements, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.5, 1996, pp.729-741.
 - 12) Hassan Zibara, Binding of External Chlorides by Cement Pastes, University of Toronto, 2011.
 - 13) Maruya, T., Tangtermsirikul, S., Matsuoka, Y., Modeling of chloride ions movement in the surface layer of hardened concrete, Concrete Library of JSCE, No.2, 1998, pp.69-84.

謝辞

本論文は 2015 年度未来創造科学部の財源に韓国研究財団の支援を受けて行われた基礎研究事業 (No. 2015R1A5A1037548) である。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Kouloumbi, N., Batis, G., Malami, Ch., The Anticorrosive Effect of Fly Ash, Slag and a Gree